

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000128656  
PUBLICATION DATE : 09-05-00

APPLICATION DATE : 29-10-98  
APPLICATION NUMBER : 10308540

APPLICANT : SUMITOMO CHEM CO LTD;

INVENTOR : TANAKA SHINICHIRO;

INT.CL. : C04B 38/00 B01D 39/20 B01J 21/06 B01J 32/00 C01G 23/04 C04B 35/46

TITLE : POROUS TITANIUM DIOXIDE SINTERED BODY, IT PRODUCTION AND USE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous titanium dioxide sintered body having a sufficiently narrow fine pore diameter distribution, controlled fine pore diameters and a sufficiently high porosity.

SOLUTION: This porous titanium dioxide sintered body has a fine pore porosity of  $\geq 50$  vol.% and a fine pore diameter distribution having a D10/D90 ratio of  $\leq 3$  wherein D10 and D90 are fine pore diameters corresponding to an accumulated 10% diameter and an accumulated 90% diameter, respectively, from the large diameter side of the accumulated fine pore distribution. This method for producing the porous titanium dioxide sintered body comprises heating a titanium compound molded body or titanium compound granules in a temperature range of 800-1,200°C in an atmosphere containing a halogen gas or a halogen-containing gas in an amount of  $\geq 1$  vol.%. The titanium compound molded body or titanium compound granules contain 0.01-40 wt.% of rutile type titanium dioxide powder having a BET specific surface area of 0.1-80 m<sup>2</sup>/g, and can thermally be converted into rutile type titanium dioxide.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128656

(P2000-128656A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/20		B 0 1 D 39/20	D 4 G 0 1 9
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 G 0 3 1
32/00		32/00	4 G 0 4 7
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-308540

(22) 出願日 平成10年10月29日(1998.10.29)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 杉本 昭治

大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 田中 紳一郎

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン多孔質焼結体、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】細孔径分布が十分狭く、細孔径が制御され、かつ気孔率が十分高い多孔質の酸化チタンを提供する。

【解決手段】(1) 細孔の気孔率が50体積%以上であり、かつ累積細孔分布の大径側から累積10%径、累積90%径に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90としたときD10/D90比が3以下の細孔直径分布を有する酸化チタン多孔質焼結体。

(2) B E T比表面積が0.1 m<sup>2</sup>/g以上80 m<sup>2</sup>/g以下のルチル型酸化チタン粉末を0.01重量%以上40重量%未満含有する加熱によりルチル型酸化チタンになるチタン化合物の成形体または造粒体を、800℃以上1200℃以下の温度範囲で、ハロゲンガスまたはハロゲン含有ガスを1体積%以上含有する雰囲気中で加熱することを特徴とする酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】細孔の気孔率が50体積%以上であり、かつ累積細孔分布の大径側から累積10%径、累積90%径に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90としたときD10/D90比が3以下の細孔直径分布を有する酸化チタン多孔質焼結体。

【請求項2】BET比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上80m<sup>2</sup>/g以下のルチル型酸化チタン粉末を0.01重量%以上40重量%未満含有する加熱によりルチル型酸化チタンになるチタン化合物の成形体または造粒体を、800℃以上1200℃以下の温度範囲で、ハロゲンガスまたはハロゲン含有化合物ガスを1体積%以上含有する雰囲気中で加熱することを特徴とする酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

【請求項3】ルチル型酸化チタンのBET比表面積が0.2m<sup>2</sup>/g以上60m<sup>2</sup>/g以下である請求項2の製造方法。

【請求項4】請求項1記載の酸化チタン多孔質焼結体を用いるセラミックスフィルターまたは触媒担体。

【請求項5】請求項2～3記載の製造方法で得られる酸化チタン多孔質焼結体を用いるセラミックスフィルターまたは触媒担体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルター、触媒担体等に用いられる酸化チタンよりなる多孔質焼結体、その多孔質焼結体の製造方法およびその用途に関する。

## 【0002】

【従来の技術】酸化チタンは有機材料と比較して、耐久性、耐腐食性や耐熱性に優れ、特にアルカリ性溶液に対する耐久性に優れるため、液体およびガス濾過用の各種フィルターに用いられる。また、各種の金属、酸化物を担持するための触媒担体として利用されており、さまざまな製造方法が検討されている。例えば、酸化チタンを成型し焼結する製造方法は、気孔率が低くなることから、焼結体中に気孔を生成するために、ウレタンフォーム、ポリスチレン樹脂粒子等の有機物を成型時に混合し、焼結することで多孔質の焼結体を得ている。これは、昇温中に有機物が焼失し、生成した空隙を含有した焼結体を作製することにより多孔質焼結体を製造するものである。また、細孔径分布をコントロールする方法として、特開平6-172057号公報に記載のように目的とする細孔径の層を多孔質の母材の上にコーティングし多層化したり、特開平9-227123号公報に記載のようにアスペクト比を変えた酸化チタンで充填する方法等が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法は、コーティングや、原料粉体の高コスト化に加え、粉体製造プロセスが複雑であるため工業的に必ずしも有

利ではない。例えば、フィルター用としては、所定以上の大きさの粒子を通さないことがフィルターの基本的な機能であるから、均一な細孔径を有することが特に重要である。また、必要な細孔径は用途により異なるので、細孔径を制御できなければ必要なフィルターを製造することができない。さらに、気孔率が低い場合は、フィルターを通過させるために高い圧力や長時間を要するので、気孔率が高いことも重要な性能である。触媒担体としては、反応原料物が適切な反応サイトに十分供給され、反応生成物が拡散する必要があるため、反応物に合わせ制御された細孔径を、均一に保持することが重要である。同時に、体積効率を考慮すると反応が固体表面で起こるため、気孔率が高いことは非常に有効である。本発明の目的は、細孔径分布が十分狭く、細孔径が制御され、かつ気孔率が十分高い多孔質の酸化チタンを提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、ある種のルチル型酸化チタン粉末を特定量含有するチタン加熱によりルチル型酸化チタンになるチタン化合物の成形体または造粒体を、特定の条件で加熱することにより上記の目的に合う多孔質の酸化チタンが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち、本発明は、以下の(1)～(4)に関するものである。

(1)細孔の気孔率が50体積%以上であり、かつ累積細孔分布の大径側から累積10%径、累積90%径に相当する細孔直径をそれぞれ、D10、D90としたときD10/D90比が3以下の細孔直径分布を有する酸化チタン多孔質焼結体。

(2)BET比表面積が0.1m<sup>2</sup>/g以上80m<sup>2</sup>/g以下のルチル型酸化チタン粉末を0.01重量%以上40重量%未満含有する加熱によりルチル型酸化チタンになるチタン化合物の成形体または造粒体を、800℃以上1200℃以下の温度範囲で、ハロゲンガスまたはハロゲン含有化合物ガスを1体積%以上含有する雰囲気中で加熱することを特徴とする酸化チタン多孔質焼結体の製造方法。

(3)上記(1)記載の酸化チタン多孔質焼結体を用いるセラミックスフィルターまたは触媒担体。

(4)上記(2)記載の製造方法で得られる酸化チタン多孔質焼結体を用いるセラミックスフィルターまたは触媒担体。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の酸化チタン多孔質焼結体の原料となる加熱によりルチル型酸化チタンになるチタン化合物は、加熱によりルチル型酸化チタンが得られるのであれば一般的な製法による市販のものを使用することができ、例えば、硫

酸チタン、硝酸チタン、硫酸チタンや四塩化チタンの加水分解等により製造されたメタチタン酸、オルソチタン酸等のチタン化合物、または、それらの混合物を使用することができる。また、メタチタン酸、オルソチタン酸は加熱中に脱水し、アナターゼ型酸化チタンに変化するアナターゼ型酸化チタンは、硫酸法、塩素法によるメタチタン酸またはオルソチタン酸の加熱により製造されたものが使用することができる。

【0007】原料中のルチル型酸化チタン粉末は細孔径を制御するための制御剤であり、目的の細孔径を得るために必須であり、該酸化チタン粉末としては一般的な製法による市販のものを使用することができるが、結晶形はルチル型酸化チタンである必要があり、BET比表面積は $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲が制御しやすく、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲がさらに望ましい。

【0008】原料中へのルチル型酸化チタン粉末の添加方法は特に限定されないが、ルチル型酸化チタン粉末が均一かつ十分分散した状態で含有されている必要があり、パーティカルグラニュレータやレディゲミキサー等の高速攪拌翼が装備された混合機、または、ボールミル等メディアを用いる混合方法により、乾式または水や溶媒を加えた湿式による混合を行うことができる。

【0009】本発明の多孔質焼結体の生成機構は、安定相であるルチル型酸化チタン粒子が加熱の際に種結晶として周囲のアナターゼ型酸化チタンを消費し成長し多孔質焼結体を形成する。種結晶としてBET比表面積が同じ酸化チタン粉末を使用する場合は、添加量が多くなるほど生成する多孔質焼結体の細孔径は小さくなり、少なくなるほど大きくなる。種結晶となる酸化チタンの添加量が同一重量%であれば、BET比表面積が大きい(粒径が小さい)ほど単位重量当りの粒子数が多いのであるから細孔径は小さくなり、BET比表面積が小さい(粒径が大きい)ほど細孔径は大きくなる。このように本発明によれば、制御剤としてルチル型酸化チタンの量を調節することで細孔径を自由に制御することができる。

【0010】ルチル型酸化チタン粉末の含有量は $0.01$ 重量%以上 $40$ 重量%以下であり、 $0.1$ 重量%以上 $30$ 重量%以下がさらに好ましい。ルチル型酸化チタンの含有量が $0.01$ 重量%未満では、含有量を正確に確定することが困難になる上、均一に分散させることが実質的に不可能となり、細孔径分布が広がる。ルチル型酸化チタンの含有量が $40$ 重量%を超えると、多孔質焼結体気孔率が下がりフィルターとして特性が悪くなる。

【0011】ルチル型酸化チタン粉末を含有したメタチタン酸等のチタン化合物よりなる原料は、密度が $0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $1.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の密度に圧密され成形または造粒されていることが好ましい。密度が $0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 未満であると、独立した粒子よ

りなる粉末が生成し、成形体または造粒体の形状を保持せず、多孔質焼結体が生成しない。

【0012】密度を $0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上の成形体または造粒体とするために、一軸プレス成形、ラバープレス成形等の成形方法により成形体を作製したり、皿型造粒機、スプレードライヤーやローラーコンパクターにより造粒体を作製したりすることができる。

【0013】本発明におけるチタン化合物の成形体または造粒体は、ハロゲンガスまたはハロゲン含有化合物ガスを $1$ 体積%以上、好ましくは $5$ 体積%以上、さらに好ましくは $15$ 体積%以上含んだ雰囲気中で加熱する。加熱に用いる装置も必ずしも限定されず、所謂、加熱炉を用いることができる。ただし、加熱炉はハロゲンガスまたはハロゲン含有化合物ガス、空気等で腐食されない材質で構成されていることが望ましく、さらに雰囲気を調整できる機構を備えていることが望ましい。ハロゲンガスまたはハロゲン含有化合物ガス濃度が $1\%$ 未満であると、本発明が目的とする細孔径分布が狭く、気孔率の高い多孔質焼結体は生成しない。ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、中でも塩素が好ましい。好ましいガスとしては、塩素ガス、塩化水素ガスが挙げられる。

【0014】加熱温度の範囲は、 $800^\circ\text{C}$ 以上 $1200^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $900^\circ\text{C}$ 以上 $1200^\circ\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $950^\circ\text{C}$ 以上 $1150^\circ\text{C}$ 以下である。 $1200^\circ\text{C}$ を超えると焼結が進み気孔率が $50$ 体積%を下回るようになり、 $800^\circ\text{C}$ 未満であると反応に要する時間が著しく長くなり細孔径分布が広がる。必要に応じて機械的強度を上げるために、高温に加熱することは有効である。

【0015】本発明により得られる酸化チタン多孔質焼結体は、細孔分布径範囲が狭く、累積細孔分布の大径側から累積 $10\%$ 径、累積 $90\%$ 径に相当する細孔直径をそれぞれ、 $D10$ 、 $D90$ としたとき $D10/D90$ 比が $3$ 以下となる。 $D10/D90$ 比が $3$ を越えて大きくなる場合、細孔分布径範囲が大きくなり、濾過性能が低下する。

【0016】本発明の酸化チタン多孔質焼結体を、濾過層として適切にハウジングすることによりフィルターを製造することができる。得られるフィルターは、気体、液体の濾過等に用いることができるが、用途を特に限定するものではない。

【0017】本発明の酸化チタン多孔質焼結体を、担体に適切な金属、酸化物等触媒活性を持つ化合物を担持することにより、各種の反応における触媒の担体として使用することができるが、反応の種類は特に限定するものではない。

【0018】以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

【実施例】本発明における、各種測定は次のようにして行った。

1. 多孔質焼結体密度、気孔率、細孔径分布  
水銀ポロシメーター（ユアサイオニクス製、オートスキャン60）を使用して測定した。
2. 成形体密度および加熱後の密度  
寸法と重量から算出した。
3. 結晶相の同定  
X線回折法（株式会社リガク製、RAD-C）により測定した。

#### 【0020】実施例1

チタン工業株式会社製メタチタン酸スラリー16.5kg（固形分濃度30％）に、チタン工業製酸化チタン粉末SST（商品名）（BET比表面積2.2m<sup>2</sup>/g）を245g（5重量部）湿式混合により添加した。湿式混合は、メタチタン酸と酸化チタン粉末をホモジナイザー使用して分散させ、濾過し乾燥させ使用した。乾燥させた原料を300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径20mm厚さ5mmのペレットに一軸プレスにより成形した。成形体の嵩密度は1.3g/cm<sup>3</sup>であった。この成形体を、アルミナ製ポートに乗せ、雰囲気吹き込み口と反対側に排出口を設けた石英ガラス製炉芯管を有した管状炉に設置した。HC1：50体積％＋空気50体積％の雰囲気を通して900℃で1時間加熱した。生成した多孔質焼結体の平均細孔径は0.29μm、気孔率は55体積％であった。水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す図1より求めると、細孔径分布のD10は0.46μm、D90は0.30μmであり、D10/D90=1.53であり細孔径分布は狭かった。

#### 【0021】実施例2

チタン工業株式会社製メタチタン酸スラリー100g（固形分濃度30％）に酸化チタン粉末ST-440（BET比表面積6.3m<sup>2</sup>/g）を1.5g（0.5重量％）湿式混合により添加した。湿式混合は、水200g中にメタチタン酸と酸化チタン粉末を超音波を使用して分散させ、ロータリーエバポレータを使用して乾燥させて行った。乾燥させた原料を乳鉢で粉砕した後、300kg/cm<sup>2</sup>の圧力で直径20mm厚さ5mmのペレ

ットに一軸プレスにより成形した。成形体の嵩密度は1.5g/cm<sup>3</sup>であった。この成形体を、アルミナ製ポートに乗せ、雰囲気吹き込み口と反対側に排出口を設けた石英ガラス製炉芯管を有した管状炉に設置した。HC1：50体積％＋空気50体積％の雰囲気を通して1000℃で1時間加熱した。生成した多孔質焼結体の平均細孔径は0.15μm、気孔率は63体積％であった。水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す図2より求めると、細孔径分布のD10は0.90μm、D90は0.62μmであり、D10/D90=1.45であり細孔径分布は狭かった。

#### 【0022】比較例1

加熱時にハロゲンを添加しない以外実施例2と同様にしてサンプルを作製した。生成した加熱体は多孔質焼結体であったが、平均細孔径は0.17μm、気孔率は34体積％であった。

#### 【0023】比較例2

ルチル型種添加を行わなかった以外は実施例2と同様にしてサンプルを作製した。生成した加熱体は多孔質焼結体であったが、平均細孔径は0.31μm、気孔率は57体積％であった。水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す図3より求めると、細孔径分布のD10は9μm、D90は0.45μmであり、D10/D90=20であり細孔径分布は広がった。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明の酸化チタン多孔質焼結体は、細孔径分布が狭く、気孔率が高く、特に液体またはガスの濾過用に好適であり、また、触媒担体用に好適である。また、本発明の製造方法によれば、酸化チタン多孔質焼結体の細孔径を任意に制御することができる。

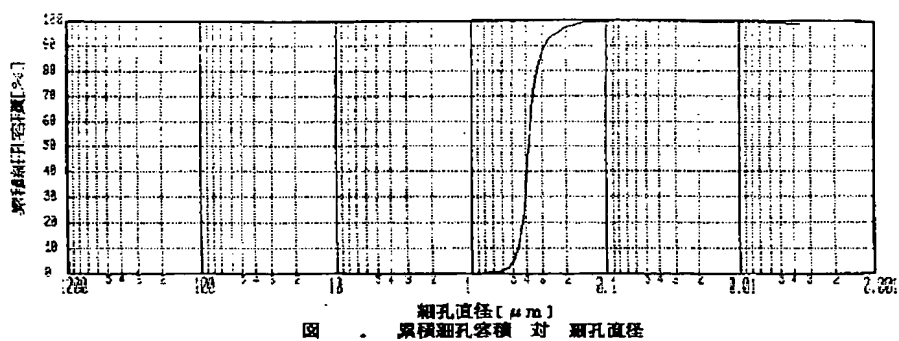
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す。

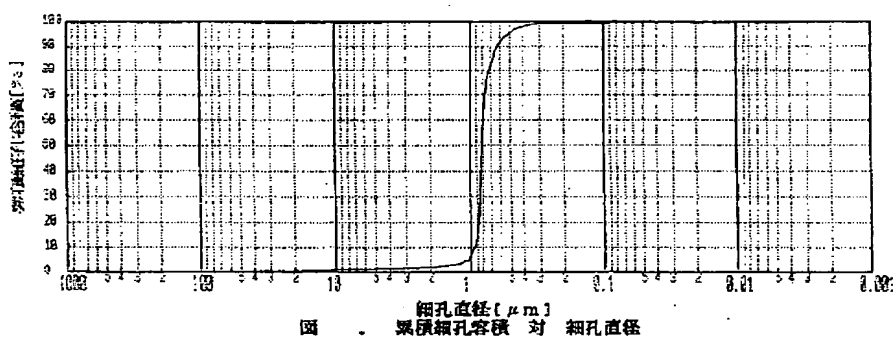
【図2】実施例2で水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す。

【図3】比較例2で水銀ポロシメーターを用いて測定された累積細孔容積対細孔直径分布を示す。

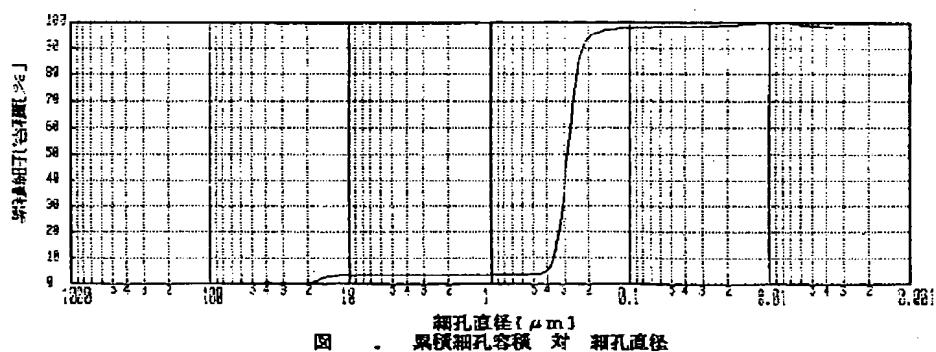
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 4 B 35/46

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46

テ-マ-ド (参考)

Z

F ターム(参考) 4D019 AA01 AA03 BA05 BA06 BB06  
BC12 BD01 CB06  
4G019 FA13  
4G031 AA11 BA27 CA01 CA09 GA02  
GA08 GA11  
4G047 CA02 CB04 CC03 CD03 CD07